

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08060306
PUBLICATION DATE : 05-03-96

APPLICATION DATE : 22-08-94
APPLICATION NUMBER : 06196908

APPLICANT : SUMITOMO METAL IND LTD;

INVENTOR : TARUYA YOSHIO;

INT.CL. : C22C 38/00 C22C 38/54 F01N 7/16

TITLE : FERRITIC STAINLESS STEEL FOR AUTOMOBILE EXHAUST SYSTEM MEMBER

ABSTRACT : PURPOSE: To provide superior oxidation resistance, high temp. strength, and thermal fatigue characteristics and to improve the high temp. salt damage corrosion resistance of an external side by specifying respective contents of Si, Cr, Nb, and C+N in the composition of a ferritic stainless steel.

CONSTITUTION: The ferritic stainless steel for automobile exhaust system member has a composition consisting of, by weight, $\leq 0.015\%$ C, 0.60-1.50% Si, 0.05-0.60% Mn, $\leq 0.030\%$ P, 16.0-22.0% Cr, 0-2.0% Ni, 0-0.80% Cu, >0.30 -0.80% Nb, 0.1-3.0% Mo, $\leq 0.015\%$ N, 0-0.20% Ti, $\leq 0.002\%$ S, and the balance Fe with inevitable impurities and satisfying $C+N \leq 0.025\%$. Further, 0.001-0.02%, in total, of one or more elements among Ca, Y, La, and Ce, 0-0.20% Al, 0-0.005% B, and 0.01-0.10% Zr are incorporated. This ferritic stainless steel can cope with 950-1000°C exhaust temp.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-60306

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51)Int.Cl.⁶
C 22 C 38/00
38/54
F 01 N 7/16

識別記号 302 Z

F 1

技術表示箇所

(21)出願番号 特願平6-196908

(22)出願日 平成6年(1994)8月22日

審査請求 未請求 請求項の数 3 ○L (全 9 頁)

(71)出願人 000002118
住友金属工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(72)発明者 平出 信彦
大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
(72)発明者 桥詰 寿伸
大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
(72)発明者 樽谷 芳男
大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
(74)代理人 弁理士 広瀬 章一

(54)【発明の名称】自動車排気系部材用フェライトステンレス鋼

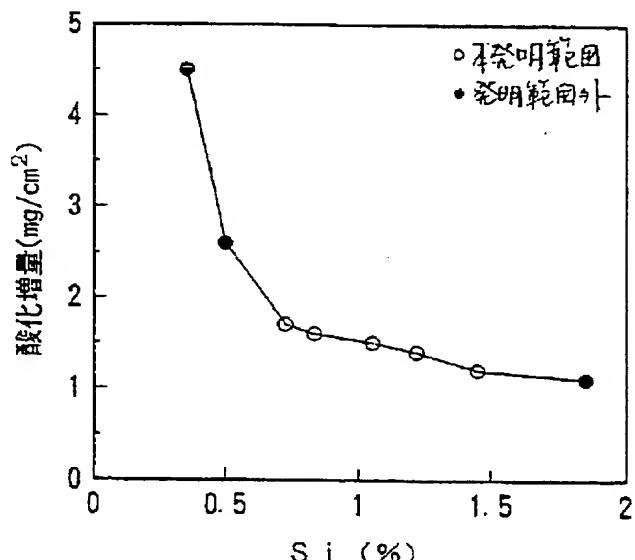
(57)【要約】

【目的】950～1000°Cの排気温度に対応でき、耐塩害腐食性に優れ、かつ排気マニホールド、フロントパイプ、センターパイプ兼用可能な安価フェライトステンレス鋼の開発。

【構成】C:0.015%以下、Si:0.60～1.50%、Mn:0.05～0.60%、P:0.030%以下、Cr:16.0～22.0%、Ni:0～2.0%、Cu:0～0.80%、Nb:0.30%超0.80%以下、Mo:0.1～3.0%、N:0.015%以下、ただし、C+N≤0.025%、Ti:0～0.20%、S:0.002%以下、を基本鋼組成とし、①ないし③のいずれかを組合せる。

①Ca、Y、La、Ceの1種以上合計で:0.001～0.02%、
②Zr:0.01～0.10%、およびCa、Mgの1種以上合計で0.001～0.02%、

③P>0.030%、Ti:0.05～0.20%



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%にて、

C:0.015%以下、 Si: 0.60~1.50%、 Mn:0.05~0.60%、
 P:0.030%以下、 Cr:16.0 ~22.0%、 Ni:0~2.0 %、
 Cu : 0 ~0.80%、 Nb:0.30 %超0.80%以下、 Mo : 0.1~3.0 %、
 N:0.015%以下、ただし、C+N≤0.025 %、 Ti : 0~0.20%、
 S : 0.002%以下、 Ca、 Y、 La、 Ceの1種以上合計で:0.001~0.02%、
 Al : 0 ~0.20%、 B : 0 ~0.005 %、
 残部がFeおよび製造上の不可避不純物から成る化学組成を有する、自動車排気系部材用フェライトステンレス鋼。

【請求項2】 重量%にて、

C:0.015%以下、 Si: 0.60 ~1.50%、 Mn:0.05~0.60%、
 P:0.030%以下、 Cr:16.0~22.0%、 Ni:0~2.0 %、
 Cu : 0 ~0.80%、 Nb:0.30%超0.80%以下、 Mo:0.1~3.0 %、
 N:0.015%以下、ただし、C+N≤0.025 %、 Ti : 0~0.20%、
 S : 0.002%以下、 Ca、 Mgの1種以上合計で0.001~0.02%以下、
 Zr : 0.01%~0.10%、 Al:0 ~0.20%、 B : 0~0.005 %、
 残部がFeおよび製造上の不可避不純物から成る化学組成を有する、自動車排気系部材用フェライトステンレス鋼。

【請求項3】 重量%で、

C:0.015%以下、 Si: 0.60~1.50%、 Mn: 0.05~0.60%、
 P:0.030%超0.100 %以下、 Cr:16.0 ~22.0%、 Ni:0~2.0 %、
 Cu:0~0.80%、 Nb:0.30 %超0.80%以下、 Mo: 0.1~3.0 %、
 N:0.015%以下、ただし、C+N≤0.025 %、
 S:0.002%以下、 Ti : 0.05%~0.20%、
 Al:0~0.20%、 B : 0~0.005 %、
 残部がFeおよび製造上の不可避不純物から成る化学組成を有する、自動車排気系部材用フェライトステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車排気系部材用フェライト系ステンレス鋼に関する。特に自動車排気マニホールドおよび排気系管で主マフラーにいたるフロント

2

パイプ、センターパイプの製造用に好適である、優れた耐酸化性、高温強度、熱疲労特性、耐高温塩害性を有し、加工性にも優れたフェライト系ステンレス鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車排気マニホールド、フロントパイプ、センターパイプ等の自動車排気系部品は、エンジンから排出される高温の燃焼ガスと接触する部位に当たるため、そのような部品を構成する材料には耐酸化性、高温強度、耐熱疲労性等、多様な特性が要求される。

【0003】 従来、自動車排気マニホールド（以下、単に排気マニホールドという）用材料としては、鉄鉱が用いられるのが一般的であった。しかし、近年の排ガス規制の強化、さらにはエンジン性能の向上、車体軽量化による燃費向上の要請等に応えるため、ステンレス鋼の溶接管が排気マニホールド用材料として使用されるようになってきた。

【0004】 特に、最近では排気マニホールド直下に触媒が搭載されるようになり、触媒反応熱による排ガス温度上昇が顕著になっている。そのため、触媒装置設置の前後部付近でのフロントパイプ付近の温度が、従来に比べ50~100 ℃程度上昇している。従来の自動車排気系フェライトステンレス鋼の設定適用上限温度は920 ℃前後が上限であり、したがって、950 ℃を超えた温度領域でも優れた耐酸化性と、高温強度、熱疲労性を有する量産型で安価な材料の開発要求が日増しに高くなっている。

【0005】 ところで、オーステナイト系ステンレス鋼は、優れた耐熱性および加工性を有している。代表的な鋼種としては、SUS304 (18Cr-8Ni)、SUS310S (25Cr-20Ni) などがある。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼は熱膨張係数が大きく、排気マニホールドのような加熱-冷却の繰り返しを受ける用途においては、熱歪みに起因する熱疲労によって破壊が生じやすい。

【0006】 一方、フェライト系ステンレス鋼はオーステナイト系ステンレス鋼より熱膨張係数が小さいため、熱疲労特性にとって有利である。従って、耐熱疲労性、および材料コストの面からは、フェライト系ステンレス鋼が排気マニホールド用材料として適しているといえる。従来、排気マニホールド用材料として、主にSUS409Lが用いられてきたが、排ガス温度の上昇と共に、高温強度および耐酸化性に劣るという問題があった。

【0007】 また、高温に曝されるフロントパイプ、センターパイプには、冬季における路上の融雪対策として散布されている岩塩による外側の高温塩害腐食の問題がある。従来、フロントパイプ、センターパイプに使用されるフェライト系ステンレス鋼では、高温塩害腐食対策が十分ではなかった。

【0008】 ところで、従来にあっても、排ガス温度900 ℃以上に対応できる鋼種として、特開昭64-8254号公報においては、17%以上20%以下のCrを含み、Siおよび

3

Mnを高めとし、さらにNbおよびMoを添加することにより高温強度を高めた材料が開示されている。

【0009】Crを高め、Siを高めることは高温での耐酸化性向上に有効であるが、これらの元素は、排気マニホールド用材料として必要な優れた加工性を確保する上では有害な元素であり、満足できる高温特性を得るのに必要な以上に添加することは極力避けなければならない状況にある。また、Nbは、高温強度を高めるには極めて有効な元素の一つであるが、600℃を越えて長時間保持されるとラーベス(Laves)相(Fe₂Nb)析出に伴う固溶Nb量低下が起こり、置換型固溶強化機構によるNb添加効果が半減するという問題点がある。MoもWと並んで置換型固溶元素として高温強度を高めるのに極めて有効であるが、高価な添加元素であり、製造コストアップとなる問題点がある。

【0010】特開平4-280947号公報において、排気かつ、温度1000℃に対応できる鋼種としてNbの含有量を0.7～1.2%に高めた排気マニホールド用フェライト系ステンレス鋼が開示されているが、Nb単独で高温強度を高めた場合には、高温長時間保持するとラーベス相(Fe₂Nb)析出による高温強度の低下が顕著になり、实际上自動車排気マニホールド用材料として必要な特性確保が困難である。

【0011】Cr:6～25%としたフェライト系ステンレス鋼の例は特開昭60-145359号公報に開示されているが、そこにもられる具体的な考えは、Crの一部をSiで置換するが、C、NはTiで実質上すべて固定し、少量のNbを残留させるというのである。実体的にはC、Nが比較的多く、Nb量が少ないため、以下に述べるように高温特性が十分でないという欠点を有する。

【0012】すなわち、特開昭60-145359号公報においては、C:0.05%以下、Si:1.00～2.00%、Mn:2.0%以下、Cr:6.0～25.0%、Mo:5.0%以下(ただし、Cr+Mo≥8%)、N:0.05%以下、Al:0.50%以下、Ti、Zr、Ta、Nbの1種以上(ただし、Ti、Zr、Ta、Nb量はすべてのC、Nを炭化物、窒化物とするのに必要な化学量論量)を含み、好ましくはNb:0.30%以下でしかも0.10%以上(好ましくは0.20%以上)の不結合(固溶)Nbからなる、周期的酸化抵抗とクリープ強度を有する高温用フェライト鋼が開示されており、周期的酸化抵抗にはSiの添加が有効であり、クリープ強度の改善には、0.10%以上(好ましくは0.20%以上)の不結合(固溶)Nbの存在とSiに富むLaves相の形成が重要であると述べられている。

【0013】しかしながら、0.30%以下のNb量では、高温強度への寄与が大きい不結合(固溶)NbとNb炭化物による強化が不十分で、高温強度、熱疲労特性に劣るという問題がある。

【0014】さらにつけるならば、自動車排気系材料では、ユーザ側での高い量産性と安定した性能確保が

4

優先されるため、常温でのすぐれた加工性、高温での耐酸化性、高温強度、熱疲労特性をも両立させることが肝要である。したがって、材料供給メーカ各社とも、選択肢が限られた添加元素の中で各種元素の組み合わせを種々検討しつつ、性能比価格バランスが可及的に高くなる成分系を模索しているが、現状においては排気ガス温度950℃を越えた温度に満足して適用できる安価な量産材の製品化に至っていないのが現状である。

【0015】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特に排気ガス温度が950℃を超える1000℃近傍に対応できる自動車排気マニホールド用材料として、950℃以上にて優れた耐酸化性、高温強度、熱疲労特性を有し、しかも外側の耐高温塩害腐食性に優れたフェライト系ステンレス鋼を提供することである。

【0016】また、本発明の別の目的は、路上融雪塩による塩害腐食が厳しい自動車排気系フロントパイプとして優れた耐食性を有するフェライト系ステンレス鋼を提供することである。

20 【0017】さらに別の目的は、自動車排気系をひとつの鋼種で一体化したいとのユーザ要求に対し、排気マニホールド、フロントパイプ、センターパイプ兼用可能な安価フェライト系ステンレス鋼を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】従来、950℃以上において優れた耐酸化性を有するには、少なくとも19%を越えたCr量が必要とされてきた。しかしながら、本発明者らは、種々の検討を重ね次のような知見を得て本発明を完成した。

30 【0019】(1) Cr量を16.0%～22.0%とし、Siを0.60%～1.50%と高めることにより、950℃を越えた温度でも優れた耐酸化性を確保できるとともに、C+N≤0.025%とすることで加工性および韌性の確保を図ることができ、さらに、0.30%<Nbとすることできらなる高温強度が得られる。

【0020】(2) また、そのような状況下でのSi:0.60～1.50%という適量のSiの添加は、高温強度を一層向上させ、耐熱疲労特性の向上に寄与できる。これは高温で析出するLaves相(主にFe₂Nb)において、Nbの一部をSiで置換することにより、固溶Nbの低下を抑えて、高温強度を保持できるからである。しかしながら、Si:1.50%を超えた過剰の添加は、逆にLaves相の析出を促進し、かえって高温強度を低下させてしまう。

【0021】(3) 耐高温塩害腐食性の向上に対しては、上述のような鋼中Si量の増加が非常に効果がある。

【0022】(4) 950℃を越えた温度域で安定して耐酸化性を確保するためには、鋼中Sの高温での安定性確保が望ましい。つまり、鋼中SをMnSの形ではなく、より安定な化合物Zr硫化物あるいはCa、Y、La、Ce硫化物の形で安定化するのである。

【0023】(5) 鋼中Sに対しMnに比較して、より強い化学的親和力を有するCa、Y、La、Ceの1種以上、合計で0.001～0.02%添加することにより、高温酸化スケル密着性が改善され、950℃を越えた温度域での異常酸化が抑制される。

【0024】(6) 鋼中Sに対しMnに比較して、より強い化学的親和力を有するZrを0.01%～0.10%添加することにより、950℃を越えた温度域での異常酸化が抑制される。ただし、Zrは溶鋼中でO(酸素)との反応性に富むためZr添加前にCa、Mgを添加処理することが有効である。

【0025】(7) 一方、鋼中Pが0.030%超0.100%以下である場合には、Tiを0.05%～0.20%添加することにより、熱疲労特性改善に効果的なFeTiP系非金属介在物を微細分散させることができる。

【0026】よって、本発明の要旨とするところは、(1) 重量%にて、C:0.015%以下、Si: 0.60～1.50%、Mn: 0.05～0.60%、P: 0.030%以下、Cr: 16.0～22.0%、Ni: 0～2.0%、Cu: 0～0.80%、Nb: 0.30%超0.80%以下、Mo: 0.1～3.0%、N: 0.015%以下、ただし、C+N≤0.025%、Ti: 0～0.20%、S: 0.002%以下、Ca、Y、La、Ceの1種以上合計で: 0.001～0.02%、Al: 0～0.20%、B: 0～0.005%、残部がFeおよび製造上の不可避不純物から成る化学組成を有する、自動車排気系部材用フェライトステンレス鋼。

【0027】(2) 重量%にて、C: 0.015%以下、Si: 0.60～1.50%、Mn: 0.05～0.60%、P: 0.030%以下、Cr: 16.0～22.0%、Ni: 0～2.0%、Cu: 0～0.80%、Nb: 0.30%超0.80%以下、Mo: 0.1～3.0%、N: 0.015%以下、ただし、C+N≤0.025%、Ti: 0～0.20%、S: 0.002%以下、Ca、Mgの1種以上合計で: 0.001～0.02%以下、Zr: 0.01%～0.10%、Al: 0～0.20%、B: 0～0.005%、残部がFeおよび製造上の不可避不純物から成る化学組成を有する、自動車排気系部材用フェライトステンレス鋼。

【0028】(3) 重量%にて、C: 0.015%以下、Si: 0.60～1.50%、Mn: 0.05～0.60%、P: 0.030%超0.100%以下、Cr: 16.0～22.0%、Ni: 0～2.0%、Cu: 0～0.80%、Nb: 0.30%超0.80%以下、Mo: 0.1～3.0%、N: 0.015%以下、ただし、C+N≤0.025%、S: 0.002%以下、Ti: 0.05%～0.20%、Al: 0～0.20%、B: 0～0.005%、残部がFeおよび製造上の不可避不純物から成る化学組成を有する、自動車排気系部材用フェライトステンレス鋼。

【0029】

【作用】次に、本発明において上記のように鋼化学成分を限定した理由をその作用とともに、詳述する。

【0030】C、N: 本発明のように、1.0%近くのSiを含有する鋼においては特に、C、Nの含有量が高くな

ると、韌性を低下させ、加工性に悪影響をおよぼす。したがって、C、Nはできるだけ低いことが望ましく、このためC: 0.015%以下、N: 0.015%以下とし、かつC+N≤0.025%とする。好ましくはC+N≤0.020%としてもよい。さらに好ましくはC: 0.010%以下、N: 0.010%以下である。

【0031】Si: Siは、本発明において耐酸化性および耐高温塩害腐食性を改善するための重要な元素である。耐酸化性および耐高温塩害腐食性は、Si量の増加と共に向上するが、0.60%未満ではその効果が十分でない。望ましくは、0.70%以上であればその効果が十分に得られる。また適量のSiの添加は高温強度を向上させ、耐熱疲労特性の向上に寄与する。これは高温で析出するLaves相(主にFe₂Nb)においてNbの一部をSiで置換することにより、固溶Nbの低下を抑えて高温強度を保持するからである。しかしながら、1.50%を超えた過剰の添加は、逆にLaves相の析出を促進し、高温強度を低下させる。さらに、韌性、加工性を劣化させるので、Si: 0.60～1.50%とした。好ましくは、0.70～1.20%である。

【0032】Mn: Mnは、製鋼時の脱酸剤および熱間加工性を向上する元素として知られる。しかし、MnSを形成し酸化の起点となったり、オーステナイト形成元素であることから、耐酸化性にとって好ましくない。よって、0.05～0.60%とした。好ましくは0.25～0.55%である。

【0033】Cr: 本発明において、耐酸化性確保に必要な元素である。16.0%未満では本発明で述べるその他の元素との組み合わせにおいても、十分な耐酸化性が確保できない。他方、22.0%を越えて添加すると、韌性、加工性を劣化させるため、上限を22.0%とする。好ましくは、17.0～20.0%である。

【0034】Nb: Nbは、高温強度を向上させるうえで必須の元素である。Nbは炭窒化物としてC、Nを固定する作用があるため、必要なNb量はC、N量と相関がある。本発明では、Nb: 0.30%を超える0.80%以下、(C+N)≤0.025%としているため、%Nb/(%C+%N)≥10となる。これにより、十分な高温強度を得るのに必要な固溶Nb量を確保できる。Nb量は、高温強度の点から多いほど望ましいが、0.30%以下では十分な高温強度が得られず、0.80%を超えて添加すると韌性に悪影響を及ぼすため、0.30%超、0.80%以下とした。好ましくは0.35～0.55%である。より好ましくは、Nb%≥15(%C+N)である。

【0035】Mo: Moは、Nbと同様、置換型固溶元素として高温強度を向上させるのに有効であることが知られている。ただ、Moは、Nbと異なり、600℃以上の高温に長時間保持されても、Fe₂(Nb, Mo)あるいはFe₂Moからなるラーベス相をほとんど析出せず、多くは固溶Moとして存在するため、高温強度を保持することができる。また、固溶状態を長期保つためフェライト組織を安定にし

耐酸化性の向上にも寄与する。さらに、耐高温塩害腐食性も向上させることができる。0.1%以下ではそれらの効果が十分でないため、下限を0.1%とした。しかし、過剰の添加は、加工性を低下させる。さらにコスト高となるため、上限を3.0%とした。好ましくは0.5~2.5%である。

【0036】Ni: Niは製造上不可避不純物の一つであるが、一方Niの添加は、韌性改善および耐高温塩害腐食性向上に有効である。しかし、オーステナイト形成元素であり耐酸化性に悪影響を及ぼすこと、さらに高価であることから、必要に応じ添加する場合は0.2%以上2.0%以下とする。

【0037】Cu: Cuは必要により0.01%より0.80%の範囲で含有しても良い。自動車排気系では応力腐食割れの問題は発生せず、むしろ融雪塩による外面腐食に対して改善効果を有する。ただし、0.80%超では、金属間化合物生成による脆化問題を起こすため上限を0.80%とする。

【0038】P: Pは一般的には不純物であり、溶接部での性能安定性確保の上より0.030%以下とする事が必要である。しかしながら、0.030%超0.100%以下の量のPが存在する場合、Tiと共存しFeTiPを形成することによって、その分散強化作用により高温強度が改善される。したがって、Pは必要によりTiとともに0.030%超0.100%以下の量だけ存在させてもよい。

【0039】S: Sは製造上不可避不純物の一つである。S量が多いと高温での耐酸化性確保の点より好ましくない。また、鋼中でMnSが生成する場合には、MnSの高温での熱的な安定性が劣るため耐酸化性が劣化する。MnSより熱的に安定な硫化物として固定することが、望ましい。

【0040】本発明においては、0.002%以下のSでは、Mnより化学的な結合力が強いCa、Y、La、Ceを1種以上合計で0.001~0.02%、好ましくは0.001~0.01%添加することにより各々の硫化物系介在物として固定して、あるいはZrを0.01%から0.10%添加することによりZr系硫化物として固定して耐酸化性劣化の軽減を図る。

【0041】Ti: Tiは、所望添加元素であり、Nbと同様にC、Nの固定元素として有効であり、一部Nbを置換できる。0.05%以上のTiを含むNbとTiの複合添加効果により、再結晶温度が下がり加工性が向上する。また、再結晶温度の低下は、熱サイクル中の高温加熱時に生じる熱歪みを緩和させ、熱疲労特性を改善する。しかし、過剰の添加は、圧延時の表面疵の原因となるため、Nbの一部を置換するTiの上限は0.20%とした。

【0042】一方、Fe-Ti-P系析出物が析出する状態では熱疲労特性改善の上で有効である600℃より900℃での高温強度を高める効果がある。かかるFe-Ti-P系析出物が見られるのは、P>0.030%含有される場合であり、そのときには、Ti:0.05~0.20%と積極的にTiを

添加するのである。

【0043】Ca、Y、La、Ce:Ca、およびY、La、Ceといった希土類元素は、耐酸化性を向上させ、酸化スケールの密着性を向上させる。また、硫化物を形成することで脱S作用を有する。合計量が0.001%未満ではそれらの効果が十分でなく、0.02%を越えて添加すると韌性を劣化させるので上限を0.02%とした。好ましくは、合計量で0.001~0.01%である。

【0044】Zr: Zrは所望添加元素であり、適量添加は硫化物を形成することで脱S作用を発揮し、耐酸化性を向上させる。ただし、Zrは溶鋼中でOとの反応性に富むために、Al添加によって、十分な脱酸を行うか、あるいはCa、Mgのいずれか1種以上を添加することを前提として、添加される。0.01%以上のZr添加によりその効果が現れる。しかし、0.10%を越える添加はS固定の意味からは必要以上の添加であり、韌性にも悪影響を及ぼすので、上限を0.10%とした。好ましくは0.02~0.08%である。

【0045】Ca、Mg:Ca、Mgは、脱Sを目的にZrを添加する場合に、1種の脱酸剤として少なくとも1種合計量で0.001~0.02%添加される。好ましくは、0.001~0.01%である。

【0046】Al: Alは、所望添加元素であり、脱酸元素として知られる。また、少量のAl添加により、韌性、耐酸化性が向上することが知られている。特に、本発明鋼のように1.0%近いSiを含有する場合には、酸化增量にはそれほど改善効果は認められないものの、酸化スケールの耐剥離性を向上させることができる。これにより、排気ガス中の酸化スケールの混入が抑制される。さらに、少量のAl添加は、高温強度改善効果も有する。しかし、過剰の添加は加工性の低下を招くため、0~0.20%とした。

【0047】B: Bは、所望添加元素であり、高温強度、耐酸化性、韌性改善を目的として添加される。その改善効果が現れる理由は定かではないが、Bは一般的に粒界に偏析しやすい元素として知られているので、粒界すべりを阻止して高温強度、韌性を向上させるものと考えられる。Bの粒界偏析により、耐酸化性に有害なP、S等の不純物元素を排出して、耐酸化性も向上させるものと考えられる。この効果は、0.0003%以上の添加で現れ、0.005%を越えて添加すると加工性のみならず韌性も劣化させるので0~0.005%とした。

【0048】本発明にかかるフェライト系ステンレス鋼の製造方法は、通常のフェライト系ステンレス鋼の製造方法と本質的に変わらない。電気炉または転炉で溶製し、AOD炉、VOD炉等で精錬して連続铸造または造塊一分塊法でスラブとし、以下、熱間圧延、冷間圧延の工程を経て板とすればよい。これを素材として溶接管を製造するが、主として排気マニホールド、フロントパイプ、センターパイプ用素材となるのは、この溶接管である。

製品形状によっては、板を所望の形状に加工した後、2枚以上溶接等により重ねあわせて用いる場合もある。熱処理としては、900～1050°Cで0.5～30分均熱したのち空冷する処理が望ましい。

【0049】

【実施例】まず、表1に示される組成を有する鋼を、溶解、鍛造後、1200°Cにて熱間圧延を行った。その熱延板を焼純後、冷間圧延を施し、980°Cにて仕上げ焼純を行って、厚さ2mmの冷延板とした。これより、厚さ2mmの常温および高温引張試験片、厚さ2mm×幅20mm×長さ25mmの酸化試験片および高温塩害腐食試験片を切り出した。

【0050】さらに、上記冷延板から電縫溶接により製管し、図1に寸法を付して示すような熱疲労試験片を作製した。図1において、1が試験に供する試験管で、2か所に径8mmの穴を明け、それぞれ冷却用エアーの供給口2および排出口3とした。4は管の内面からの保持具(芯金)、5は試験機のホルダーへの取付け部である。管1と保持具4は固定用ピン6と端部の溶接部7によって固定されている。

【0051】高温引張試験は950°Cにて行った。酸化試験は、950°C×200hr、大気中連続加熱条件で行った。高温塩害腐食試験は図2に示す条件の加熱→冷却→塩浸漬→乾燥を60サイクル繰り返すことで行った。

【0052】熱疲労試験は、図1の試験片を使い、コンピュータ制御の電気油圧式高温熱疲労試験により、図3に示す温度サイクル、機械的歪み波形履歴をとる条件で、200～950°C、50%拘束にて試験した(拘束度 $\eta = 0.501$)。これらの試験結果は表2および図4および図5にまとめて示す。

【0053】表2より、本発明鋼No.1～24は、常温伸び30%以上、950°Cの引張り強度21N/mm²以上、950°Cにおける酸化增量が2.0mg/cm²以下、高温塩害腐食試験後の板厚減少450μm以下、熱疲労寿命800サイクル以上と、耐高温塩害腐食性も考慮した排気マニホールド、フロントパイプ、センターパイプ用材料として優れ

た特性を有することがわかる。

【0054】特に、本発明鋼No.7～10に示すような0.020～0.20%のAlを含有すると、酸化增量に対する改善効果は認められないものの、酸化スケールの剥離性を向上させることが確認された(図6参照)。

【0055】また、本発明鋼No.11～18に示すように、0.003～0.02%のCa、Mg、Y、La、Ceを添加すると耐酸化性が向上することが確認された。さらに、本発明鋼24、25に示したように、0.005%以下のBを添加すると、950°Cでの高温強度ならびに耐酸化性が改善されることが確認された。

【0056】比較鋼No.1は、SUS409L相当材であるが、950°Cでの引張り強度、耐酸化性、熱疲労特性共に劣る。比較鋼No.2は、Nbが0.30%以下であるために、950°Cでの引張強度、熱疲労特性共に劣る。比較鋼No.3はSiが0.60%未満、比較鋼No.5はCrが16.0%未満であるため、耐酸化性および耐高温塩害腐食性が十分でない。

【0057】比較鋼No.4はSiが1.50%を、比較鋼No.6はMoが3.0%をそれぞれ越えているため、常温伸び30%未満と加工性に劣るため、製管が容易に出来なかった。比較鋼No.7は、Mnが0.60%、Sが0.002%を越えており、耐酸化性が十分でない。比較鋼No.8は、C+Nが0.025%を超えており、高温強度向上に必要な固溶Nb量が不十分になり、950°Cでの引張強度、熱疲労特性に劣る。

【0058】図4は本発明鋼No.1を基本組成としてSi量を変化させたときの950°C×200時間の大気中連続試験による酸化增量を表わしたグラフである。Si:0.60%以上で耐高温酸化性が改善されるのが分かる。図5は同じく高温塩害腐食試験での板厚減少を示すグラフである。

【0059】図6は本発明鋼No.1を基本組成としてAl量を変化させたときの950°C×200時間の大気中連続酸化試験での酸化增量、スケール剥離量を示すグラフである。

【0060】

【表1】

供試鋼の化学成分 (wt%)

| 供試鋼 | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Cu | Mo | Nb | Zr | Ti | Al | B | N | Ca, Mg, Y, La, Ce | |
|-----|----|-------|-------------------|-------------------|-------|--------------------|-------------------|------|------|------|-------------------|-------------------|------|-------------------|--------------------|--|-----------------------------|
| 本 | 1 | 0.012 | 1.02 | 0.45 | 0.021 | 0.001 | 18.3 | — | — | 1.08 | 0.45 | — | — | — | 0.009 | 0.001Y | |
| | 2 | 0.008 | 0.83 | 0.35 | 0.019 | 0.002 | 19.8 | 0.75 | — | 1.52 | 0.52 | — | — | — | 0.307 | 0.002La ³ | |
| | 3 | 0.006 | 1.45 | 0.26 | 0.016 | 0.001 | 16.5 | — | 0.40 | 1.82 | 0.45 | — | — | — | 0.005 | 0.002C ₃ | |
| | 4 | 0.011 | 0.65 | 0.46 | 0.015 | 0.001 | 21.8 | 1.25 | — | 0.95 | 0.38 | — | — | — | 0.005 | 0.003Y | |
| | 5 | 0.006 | 0.72 | 0.46 | 0.018 | 0.002 | 19.0 | 0.45 | 0.10 | 1.95 | 0.31 | — | — | — | 0.005 | 0.002La ¹ | |
| | 6 | 0.008 | 0.85 | 0.44 | 0.022 | 0.001 | 17.5 | — | — | 1.45 | 0.42 | — | 0.15 | — | 0.010 | 0.001C ₄ | |
| 差 | 7 | 0.007 | 1.00 | 0.23 | 0.019 | 0.002 | 18.3 | — | — | 1.05 | 0.32 | — | 0.12 | 0.152 | — | 0.008 | 0.002La ⁴ |
| | 8 | 0.008 | 1.02 | 0.55 | 0.015 | 0.002 | 18.2 | — | — | 1.04 | 0.44 | — | — | 0.089 | — | 0.007 | 0.005C ₆ |
| | 9 | 0.008 | 1.02 | 0.32 | 0.025 | 0.001 | 18.5 | 0.21 | 0.25 | 1.02 | 0.36 | — | 0.06 | 0.054 | — | 0.009 | 0.004Y |
| | 10 | 0.006 | 1.05 | 0.43 | 0.018 | 0.001 | 18.7 | — | — | 1.25 | 0.49 | — | — | 0.022 | — | 0.011 | 0.012C ₆ |
| | 11 | 0.008 | 0.85 | 0.35 | 0.018 | 0.001 | 17.0 | 1.03 | — | 2.02 | 0.43 | 0.03 | — | 0.035 | — | 0.012 | 0.002C ₄ |
| | 12 | 0.012 | 1.15 | 0.45 | 0.019 | 0.001 | 18.1 | — | 0.15 | 1.62 | 0.34 | — | 0.13 | — | 0.009 | 0.01Y | |
| 刃 | 13 | 0.008 | 1.05 | 0.43 | 0.020 | 0.001 | 19.2 | 0.22 | — | 0.86 | 0.36 | — | 0.12 | — | 0.007 | 0.008La ⁴ | |
| | 14 | 0.009 | 0.65 | 0.46 | 0.021 | 0.001 | 17.5 | 1.51 | — | 2.52 | 0.44 | — | — | — | 0.011 | 0.005C ₆ | |
| | 15 | 0.008 | 0.85 | 0.36 | 0.015 | 0.001 | 18.8 | — | — | 1.51 | 0.40 | — | 0.16 | 0.058 | — | 0.012 | 0.01Y(0.01La ⁴) |
| | 16 | 0.005 | 1.06 | 0.35 | 0.019 | 0.001 | 20.5 | 0.56 | 0.10 | 0.52 | 0.39 | 0.07 | 0.11 | 0.025 | — | 0.010 | 0.012Mn ₄ |
| | 17 | 0.006 | 0.82 | 0.45 | 0.017 | 0.001 | 18.9 | 0.21 | — | 1.72 | 0.32 | 0.05 | — | 0.046 | — | 0.009 | 0.003C ₆ |
| | 18 | 0.009 | 1.04 | 0.38 | 0.021 | 0.001 | 19.4 | — | — | 0.96 | 0.35 | — | 0.11 | 0.065 | — | 0.010 | 0.006La ⁴ |
| 鋼 | 19 | 0.006 | 0.96 | 0.42 | 0.019 | 0.002 | 18.5 | 0.44 | — | 2.13 | 0.47 | — | 0.16 | — | 0.006 | 0.004La ⁴ + 0.006C ₆ | |
| | 20 | 0.011 | 0.88 | 0.25 | 0.045 | 0.001 | 17.9 | — | — | 1.63 | 0.40 | — | 0.10 | — | 0.008 | — | |
| | 21 | 0.008 | 0.94 | 0.36 | 0.023 | 0.001 | 18.5 | — | — | 1.56 | 0.39 | — | — | 0.002 | 0.006 | | |
| | 22 | 0.006 | 1.12 | 0.25 | 0.021 | 0.001 | 17.4 | 0.20 | — | 1.64 | 0.36 | — | 0.11 | 0.026 | 0.004 | | |
| | 23 | 0.007 | 0.71 | 0.36 | 0.069 | 0.001 | 16.8 | 0.20 | 0.10 | 1.25 | 0.35 | — | 0.18 | 0.025 | — | | |
| | 24 | 0.010 | 1.18 | 0.45 | 0.082 | 0.001 | 18.2 | 0.10 | — | 1.03 | 0.37 | — | 0.16 | 0.062 | — | | |
| 比 | 1 | 0.010 | 0.44 ⁴ | 0.31 | 0.022 | 0.002 | 11.3 ⁴ | — | — | — | — | 0.25 ⁴ | — | — | 0.009 | — | |
| | 2 | 0.010 | 1.30 | 0.30 | 0.022 | 0.002 | 16.3 | 0.25 | — | — | 0.82 | 0.20 ⁴ | — | 0.25 ⁴ | — | 0.015 | |
| | 3 | 0.008 | 0.52 ⁴ | 0.44 | 0.020 | 0.002 | 16.2 | — | — | — | 2.52 | 0.45 | — | — | — | 0.012 | |
| | 4 | 0.012 | 1.85 ⁴ | 0.52 | 0.022 | 0.001 | 17.8 | — | — | — | 1.92 | 0.40 | — | — | — | 0.006 | |
| | 5 | 0.014 | 0.63 | 0.44 | 0.021 | 0.002 | 15.0 ⁴ | — | — | — | 0.82 | 0.35 | — | 0.15 | — | 0.005 | |
| | 6 | 0.011 | 1.35 | 0.43 | 0.018 | 0.002 | 18.2 | — | — | — | 3.17 ⁴ | 0.46 | — | — | — | 0.009 | |
| 較 | 7 | 0.008 | 0.85 | 0.95 ⁴ | 0.020 | 0.005 ⁴ | 16.3 | 0.22 | — | — | 1.02 | 0.44 | — | — | — | 0.008 | |
| | 8 | 0.015 | 0.94 | 0.42 | 0.019 | 0.001 | 16.5 | — | — | 0.85 | 0.31 | — | — | — | 0.015 ⁴ | | |

(注) 比較鋼1はSUS409L相当、2は特開昭60-145359の請求範囲に含まれる成分系である。

* : 本発明の範囲外。

各 種 試 驗 結 果

| 供試鋼 | 常温 伸び% | 950 °Cの引張り 強度 (N/mm²) | 酸化增量 (mg/cm²) | 塩害試験後の 板厚減少量 (μm) | 熱疲労寿命 (cycles) |
|-----------------------|-----------|--------------------------|------------------|----------------------|-------------------|
| 本 發 明 明 鋼 | 1 | 32 | 22 | 1.5 | 372 |
| | 2 | 32 | 23 | 1.6 | 415 |
| | 3 | 30 | 24 | 1.2 | 345 |
| | 4 | 33 | 21 | 1.3 | 435 |
| | 5 | 34 | 24 | 1.7 | 401 |
| | 6 | 33 | 23 | 1.6 | 396 |
| | 7 | 32 | 22 | 1.5 | 370 |
| | 8 | 32 | 22 | 1.5 | 365 |
| | 9 | 32 | 22 | 1.5 | 375 |
| | 10 | 32 | 22 | 1.5 | 370 |
| | 11 | 32 | 25 | 1.4 | 385 |
| | 12 | 31 | 23 | 1.3 | 355 |
| | 13 | 32 | 23 | 1.4 | 369 |
| | 14 | 33 | 27 | 1.6 | 430 |
| | 15 | 33 | 23 | 1.4 | 410 |
| | 16 | 32 | 21 | 1.4 | 371 |
| | 17 | 32 | 24 | 1.4 | 421 |
| | 18 | 32 | 22 | 1.3 | 376 |
| | 19 | 32 | 25 | 1.3 | 378 |
| | 20 | 33 | 24 | 1.6 | 393 |
| | 21 | 32 | 24 | 1.3 | 385 |
| | 22 | 32 | 24 | 1.2 | 361 |
| | 23 | 34 | 24 | 1.4 | 373 |
| | 24 | 32 | 25 | 1.2 | 365 |
| 比 較 鋼 | 1 | 39 | 6 | 96.5 | 954 |
| | 2 | 33 | 18 | 1.5 | 370 |
| | 3 | 33 | 27 | 2.5 | 515 |
| | 4 | 25 | 22 | 1.0 | 260 |
| | 5 | 35 | 20 | 2.7 | 486 |
| | 6 | 26 | 30 | 1.2 | 365 |
| | 7 | 32 | 22 | 2.4 | 378 |
| | 8 | 33 | 16 | 1.5 | 392 |

[0062]

【発明の効果】本発明により、排気温度950～1000℃において、優れた耐酸化性、高温強度、熱疲労特性を有し、しかも優れた外面側の耐高温塩害腐食性を有する、排気マニホールド用フェライト系ステンレス鋼が得られる。また、優れた耐高温塩害腐食性を利用して、センターパイプやフロントパイプへも適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱疲労試験片の形状(ゲージ長さ:12mm)の説明図である。

【図2】高温塩害腐食試験の条件の説明図である。

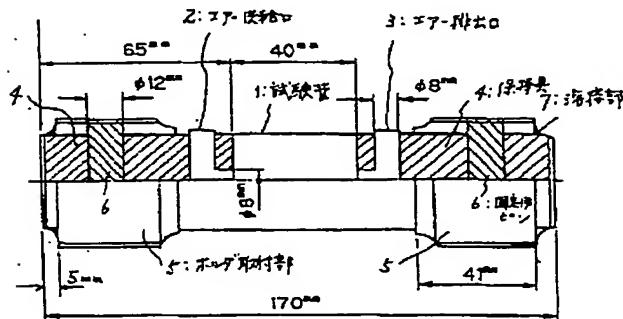
【図3】熱疲労試験時の温度及びひずみ波形の説明図である。

【図4】実施例の結果である耐酸化性における鋼中Si量の影響を示すグラフである。

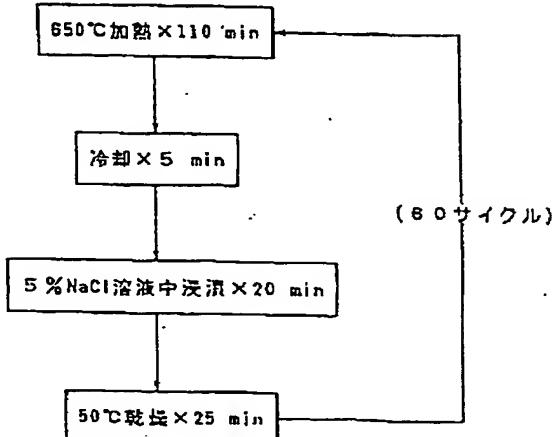
【図5】実施例の結果である耐高温塩害腐食性に及ぼす鋼中Siの影響を示すグラフである。

【図6】実施例の結果である酸化スケールの耐剥離性に及ぼす鋼中Al量の影響を示すグラフである。

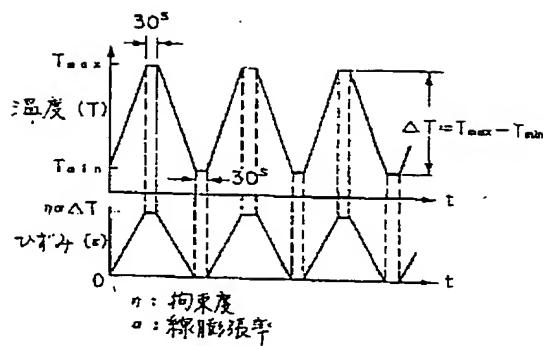
[图 1]



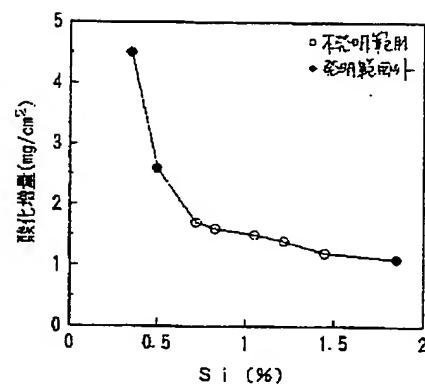
[図2]



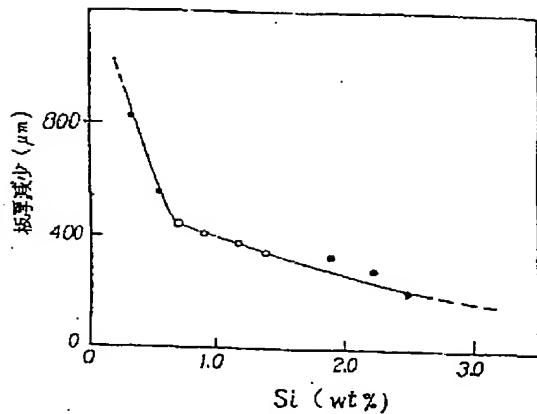
【図3】



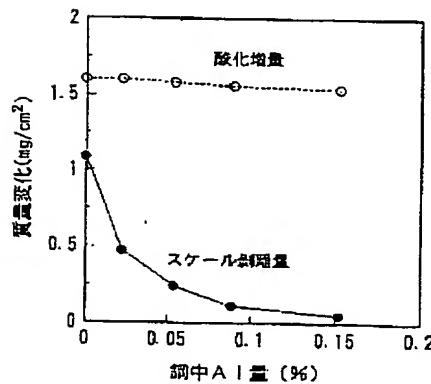
【図4】



【図5】



【図6】



THIS PAGE BLANK (USPTO)